

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14507

研究課題名(和文) 波長計制御型CRDS微量水分計を用いた高感度・高分解能スペクトル測定技術の開発

研究課題名(英文) High-sensitivity and high-resolution spectral measurement of trace moisture using wavelength-meter controlled CRDS system

研究代表者

橋口 幸治 (Hashiguchi, Koji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：00712506

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者が独自に開発した「波長計制御型キャビティリングダウン分光法(CRDS)」を用いて、ガス中微量水分のスペクトル測定の高感度化・高分解能化を実現した。共振器の共振周波数とプローブレーザーの周波数を1台の波長計を用いて同時に制御することで、長時間安定した測定を可能にし、また、これまでは制限のあった測定周波数を任意に決めることも可能にした。スペクトルの縦軸(吸収強度)、横軸(周波数)、ともに精度良く測定できるようになり、スペクトル解析に用いる関数について、及び解析の結果得られる結果について、詳細に検証することができた。微量水分の検出感度も10 ppt以下にまで高感度化できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の産業のハイテク化に伴って、ガス中に微量に存在する水を正確に測定・管理する需要が高まってきている。今回の研究によって、微量水分の高感度測定が可能となり、この需要に対応できるようになった。また、水の吸収スペクトルを精度よく測定することが可能となり、詳細なスペクトル解析が可能となった。今後、解析を進めることで、用いる関数の妥当性の検証や、解析の結果得られる各種パラメータの検証を行うことができる。パラメータの精度向上を通じて、分子分光の高精度化への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We achieved high-sensitivity and high-resolution spectral measurement of trace moisture in gases using the “wavelength-controlled cavity ring-down spectroscopy (CRDS)”. By controlling the resonant frequency of the cavity and the frequency of the probe laser using a single wavelength meter, we performed stable measurement and removed the limitation of measurement frequency. We measured spectra accurately in both the vertical axis (absorption intensity) and the horizontal axis (frequency), and we verified the function used for spectrum analysis and the result of the analysis. We also achieved the detection sensitivity for trace moisture less than 10 ppt.

研究分野：分析化学

キーワード：スペクトル測定 高感度 高分解能 波長計 微量水分 キャビティリングダウン分光法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、半導体産業をはじめとしたハイテク産業分野において、ガス中の微量水分(モル分率 1 ppm 以下)の量を正確に測定することが求められている。特に、水の影響を受けやすい有機 EL や有機太陽電池の保護に使用されているハイバリアフィルムの産業においては、フィルムのバリア性評価のためには、検出感度 10 ppt 以下での微量水分測定が必要だと言われている。しかしながら、このレベルの微量水分を信頼性高く測定する技術はいまだ確立されていない。

これを実現する可能性のある測定法として、キャピティリングダウン分光法(CRDS)が近年注目されている。CRDS は、高反射率のミラーで構成された共振器内にレーザー光を閉じ込め、有効的な光路長を伸ばすことで高感度化を達成した吸収分光法の一つである。これまでに CRDS を用いて、水の検出感度 350 ppt(1 時間積算)を実現したという米国国立標準技術研究所(NIST)からの報告もあり、CRDS を用いた高感度微量水分計測の開発が期待されている。

研究代表者は CRDS の中でも特に反射率の高いミラー(反射率 99.998 %)を用いることで高感度化を狙った CRDS 微量水分計の研究を進めていた。この共振器のフィネスは約 15 万と非常に高く、共振周波数の線幅は数 kHz と極めて狭い。ここで共振周波数は共振器の長さ(共振器長)に依存しており、環境温度の変化による共振器長の変化に伴って共振周波数も変動する。この変動する狭い共振周波数にレーザー周波数を一致させる(共振させる)ことは難しく、プローブレーザー光を共振器に透過させるのが非常に困難であるという問題があった。そこで、研究代表者はこの解決策として、HeNe レーザーの波長を参照して共振器長を制御することで共振周波数を一定に保ち、さらにその周波数にプローブレーザーの周波数が一致するように波長計でレーザー周波数を制御するという独自の手法「波長計制御型キャピティリングダウン分光法(CRDS)」を開発した。この手法を用いて、水分計測としては世界最高レベルの検出感度(15 分間の吸収スペクトル測定で検出感度 30 ppt)を達成した。

この検出感度をさらに向上させるためには、長時間積算する必要があった。しかしながら、これまでの方法では、HeNe レーザーの波長や波長計の指示値のドリフトによって、長時間安定して測定することが困難であるという問題があった。この問題を解決するために、HeNe レーザーの代わりに波長可変レーザーを共振周波数制御用の参照用レーザーとして導入し、この参照用レーザーの周波数とプローブレーザーの周波数を 1 つの波長計で制御するという測定手法に思い至った。同一の波長計で両方の周波数を制御することで、ドリフトの影響を抑えることができ、長時間安定した測定が可能になると考えた。

また、従来の CRDS を用いたスペクトル測定においては、共振器の共振周波数が飛び飛びの値を持つことから、周波数分解能に制限があった。(開発中の共振器長 70 cm の装置では分解能を 200 MHz 以上に上げることはできなかった。)本研究で開発する装置は、参照用レーザーの周波数を変えることによって共振器の共振周波数を任意の値に設定することが可能であるため、これまでは非常に困難であった CRDS による高分解能スペクトル測定を実現できる。水分測定の感度向上や、スペクトル解析の精度向上に繋げることができると考えた。これまでに一般的に良く使われている分光データベース(HITRAN)の値にずれがあったとの報告もあり、高感度・高分解能スペクトル測定手法の確立は重要である。

### 2. 研究の目的

研究代表者が独自に開発した「波長計制御型 CRDS によるガス中微量水分計」を用いたスペクトル測定の高感度化・高分解能化に向けた研究を行う。共振器の共振周波数とプローブレーザーの周波数を 1 台の波長計を用いて同時に制御することで、高感度化に必須となるフィネスの高い共振器(反射率の高いミラーを用いた共振器)を用いたリングダウン時間測定を長時間安定して行うことを可能にし、超高感度なスペクトル計測技術を確立する。さらに、共振器の共振周波数を任意に設定できるようにして、従来の CRDS による測定では制限されていた高分解能なスペクトル測定を実現する。実際に、国際単位系(SI)にトレーサブルな値をもつ微量水分を含む窒素ガス(標準ガス)の測定を行い、検出感度及び測定精度を検証する。検出感度や安定性を制限している要因を明らかにし、検出感度 10 ppt 以下を目指す。スペクトル測定の結果を解析し、フィッティング関数の検証等を行う。

### 3. 研究の方法

CRDS 用プローブレーザーの周波数と共振器の共振周波数を 1 台の波長計で同時に制御できる機構を確立させる。波長計に入射するレーザーを高速に切り替える装置(スイッチャ)を導入し、さらに、レーザーの周波数の制御を可能にするフィードバック制御機構を導入することで、2 つの周波数の同時制御を実現する。波長計内の水の影響を避けるため、プローブレーザー(波長 1392 nm)の制御には、非線形光学結晶を用いて生成した倍波(波長 696 nm)を利用する。また、共振器の共振周波数の制御には、波長可変半導体レーザーを参照として用いる。その参照用レーザーの周波数を、波長計を用いて任意の値に設定することにより、高分解能なスペクトル測定を可能にする。装置の安定性を制限している要因を明らかにし、長時間安定した測定を実現させる。本研究で目標となる検出感度 10 ppt を達成できるように改善を行う。実際に微量水分の標準ガスを測定し、得られた吸収スペクトルの詳細な解析を行う。フィッティングに用いる関数の検証や、解析の結果得られる結果の検証を行う。

#### 4. 研究成果

(1) これまで開発を進めていた「波長計制御型 CRDS」の改善を行った。

CRDS 用プローブレーザーの周波数制御においては、プローブレーザーの倍波を非線形光学結晶によって生成し、その生成した倍波を用いてレーザー周波数の制御を行えるようにした。波長計内の干渉計部分に水が微量に残留していることが原因で、水の吸収線付近でのみ波長計の指示値と実際のレーザーの周波数の間にずれが生じてしまう問題があったが、今回、水の吸収がほとんどない領域にある倍波を用いることでこの問題を回避し、水の影響を受けずに周波数制御ができるようになった。

共振器の共振周波数の制御においては、共振器のミラーの片方に圧電素子を設置して共振器の共振器長を変えられるようにし、共振周波数の制御を行えるようにした。参照用レーザーとしては波長可変半導体レーザーを採用し、このレーザーの周波数を波長計で制御することで、共振器の共振周波数を任意の値に制御できるようにした。

その後、プローブレーザーの周波数と共振器の共振周波数を 1 台の波長計を用いて同時に制御を行えるようにした。波長計に入射するレーザーを高速に切り替え可能な装置(スイッチャ)を導入し、2つのレーザーの周波数を同時に制御できるようにした。これにより、安定してプローブレーザー光を共振器に透過させることが可能となった。

(2) CRDS を用いたスペクトル測定においては、共振器の共振周波数の間隔(自由スペクトル領域(FSR))より周波数分解能をあげることは困難であった。今回開発した装置では、共振器の共振周波数を任意に設定することができるため、その周波数を変えながら測定することで、これまでの制限を超えた高分解能なスペクトル測定を実現することができた。

図 1 は今回開発した装置を用いて水の吸収スペクトル測定を行った結果の一部である。これまでの装置では、図 1 の点線部分のように、FSR の間隔でしか測定することができなかったが、今回開発した装置では、図 1 の赤点のように、任意の周波数で測定を行うことが可能となり、高分解能化を達成できた。

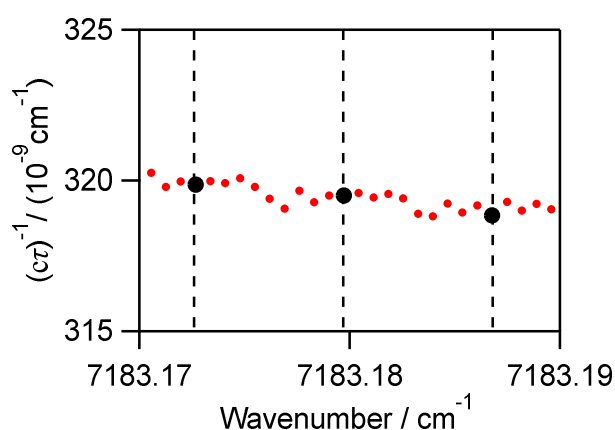


図 1 水の吸収スペクトル測定の一部

(3) 図 2 は水の吸収線近辺(7181.14 cm<sup>-1</sup>近辺)において、リングダウン時間測定を行った際の各測定周波数における 1 秒間当たりの測定回数を示している。これまでは測定周波数によって(特に水の吸収線近くで)測定回数が減少したり、測定するタイミングによってばらつきが生じたりしていた(図 1 の黒色や灰色)。今回開発した制御機構を用いることにより、測定する周波数によらず、常に高速なリングダウン時間測定を行うことが可能となった(図 1 の赤色)。

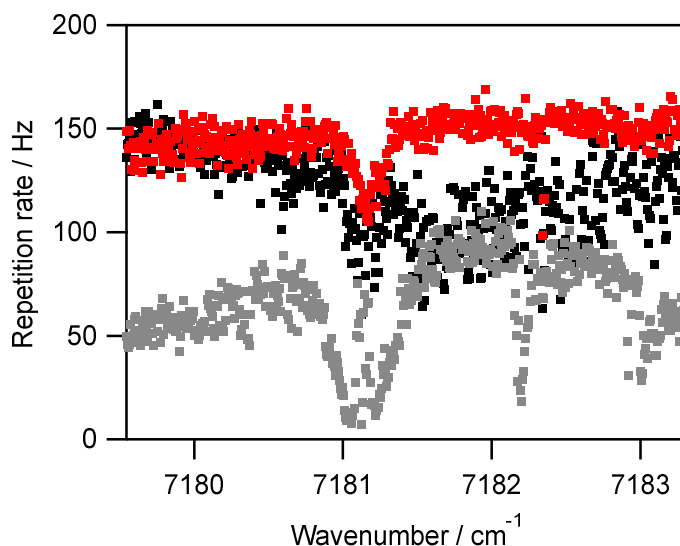


図 2 各測定周波数における 1 秒間当たりのリングダウン時間測定回数

(4) 測定を進める中で、光が照射されるミラーの位置によって反射率が僅かに変わり、それが原因でリングダウン時間の値が変動することを発見した。そこで、共振器の温度を制御してミラーの位置を安定させ、その変動を抑えられるようにした。

図3は特定の周波数において測定されたリングダウン時間の変動(黒色)とその時に共振器長の制御に用いていた圧電素子にかけられていた電圧の変動(赤色)を示している。共振器の温度を制御していない時には図3の上部のように圧電素子にかけられる電圧が変動しそれに伴ってリングダウン時間の測定結果も変動していた。そこで共振器の温度を制御し、共振器の長さの変動量を減らすことで、図3の下部のようにリングダウン時間の変動を抑えることに成功した。

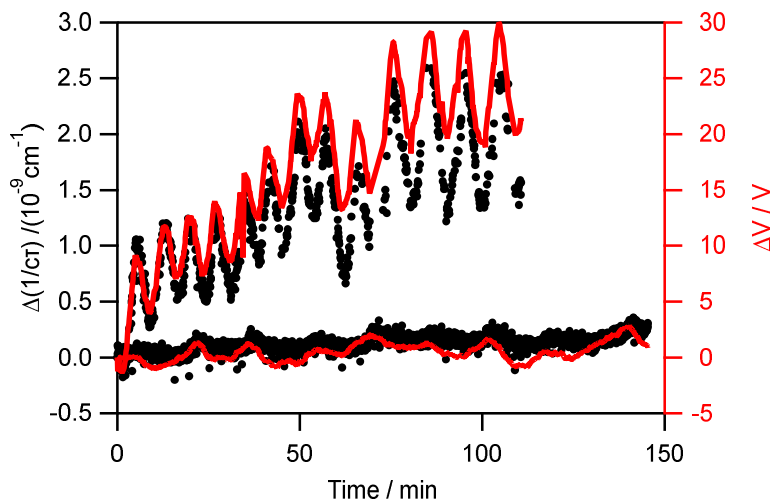


図3 共振器の温度制御前(上部)と後(下部)のリングダウン時間の変動

(5) 共振器の温度制御によってリングダウン時間の変動が抑えられたことで、測定の積算効率を上げることに成功した。図4はリングダウン時間測定を1万回行った際の、検出感度を示す指標の一つであるMDAC (minimum detectable absorption coefficient) の20回平均と標準偏差を示している。温度調整機構を導入したことで、MDACが3倍改善され、さらにそのばらつきも9分の1にまで抑えることができた。

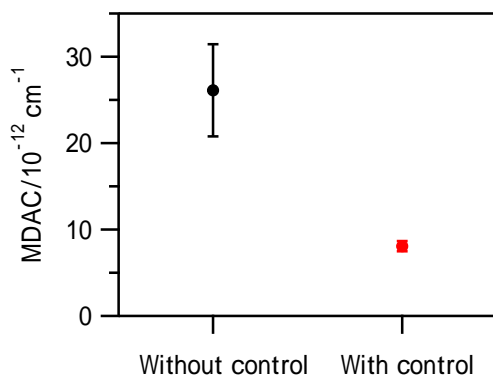


図4 共振器の温度の制御なし(黒色)と制御あり(赤色)のMDAC

(6) 共振器の温度制御によりリングダウン時間の積算効率上がり、さらに長時間安定した測定が可能になったことで、高感度なスペクトル測定を実現することができた。

図5は微量水分1 ppbが含まれた乾燥窒素ガスを測定して得られた水の吸収スペクトルである。得られたスペクトルを、ローレンツ関数を用いてフィッティングした。この時得られた残差を上に表示している。この残差の標準偏差を用いて、検出感度は6.6 pptであると求められた。今回の目標でもあった検出感度10 ppt以下を達成することができた。

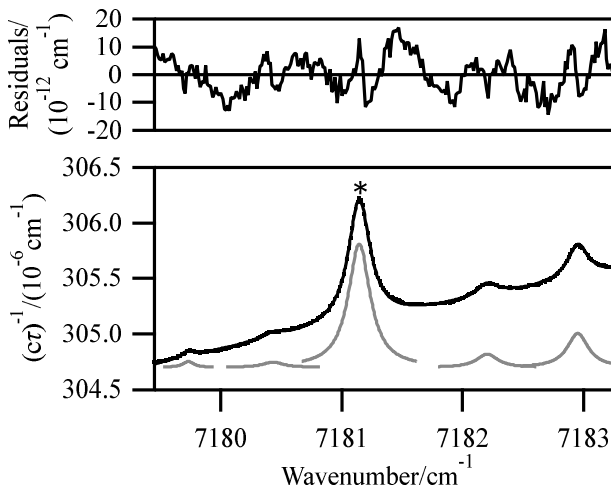


図5 乾燥窒素ガスの吸収スペクトル測定

(7) スペクトルの縦軸(吸収強度) 横軸(周波数) とともに精度良く測定することができるようになり、解析に用いる関数について検証を行うこともできた。

図 6(a)は開発した装置を用いて微量水分(148 ppb)が含まれた標準窒素ガスを測定した結果である。ローレンツ関数(LP)を用いて解析した結果、フィッティング残差に構造が見られ(図 6(a))、フィッティングがうまくいっていないことが分かる。解析に用いる吸収線の数を変えたり(図 6(b)) 関数をフォークト関数(VP)に変えたり(図 6(c))したが、残差を減らすことができなかった。解析におけるベースラインの影響も考慮したが、結果に影響はなかった。そこで、水分子と周囲のガスとの衝突の影響が水の速さに依存していることを考慮した Speed-dependent Voigt profile (SDVP) と呼ばれる関数を導入して解析したところ、残差を大きく減らすことができた(図 6(d))。最適な解析にはLPやVP以外の関数を使用する必要があることが分かった。今回開発した装置を用いて解析を行うことで、フィッティングに用いる関数の妥当性評価が可能となった。

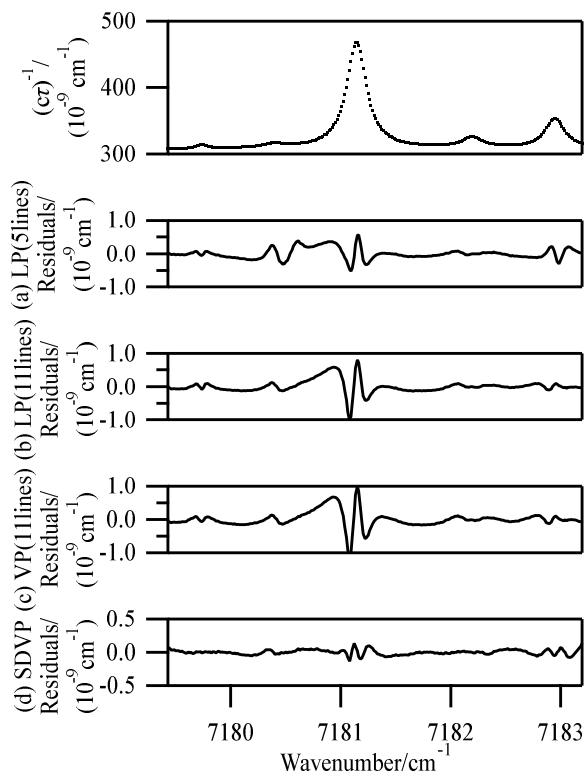


図 6 微量水分標準窒素ガス(144 ppb)の測定結果及び解析で得られたフィッティング残差

<引用文献>

- D. A. Long et al., Chem. Phys. Lett. 536 (2012) 1
- K. Hashiguchi et al., Sens. Actuators 241 (2016) 152
- D. Lisak et al., Phys. Rev. A 79 (2009) 052507
- K. Hashiguchi and H. Abe, Meas. Sci. Technol. 27 (2016) 115004
- K. Hashiguchi et al., AIP Advances 9 (2019) 125331

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hashiguchi Koji, Lisak Daniel, Cygan Agata, Ciuryo Roman, Abe Hisashi	4. 巻 9
2. 論文標題 Parts-per-trillion sensitivity for trace-moisture detection using wavelength-meter-controlled cavity ring-down spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 125331
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5127786	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 橋口幸治、Lisak Daniel、Agata Cygan、Roman Ciuryo、阿部恒
2. 発表標題 WAVELENGTH-METER CONTROLLED CRDS SYSTEM FOR HIGH-SENSITIVE DETECTION OF TRACE MOISTURE
3. 学会等名 TEMPMEKO2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋口幸治、Lisak Daniel、Agata Cygan、Roman Ciuryo、阿部恒
2. 発表標題 HIGH-SENSITIVITY MEASUREMENT OF TRACE MOISTURE IN N2 USING WAVELENGTH-METER CONTROLLED CRDS SYSTEM
3. 学会等名 TEMPMEKO2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋口幸治、Lisak Daniel、Agata Cygan、阿部恒
2. 発表標題 高感度微量水分測定に向けたスペクトル解析手法の検証
3. 学会等名 第80回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋口幸治、Lisak Daniel、Agata Cygan、阿部恒
2. 発表標題 高精度微量水分測定に向けたCRDSにおけるデータ解析の検証
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋口幸治、Lisak Daniel、Agata Cygan、Roman Ciuryo、阿部恒
2. 発表標題 Wavelength-meter controlled cavity ring-down spectroscopy for measurement of trace water vapor at ppt levels
3. 学会等名 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋口幸治、Lisak Daniel、阿部恒
2. 発表標題 波長計制御型CRDS微量水分計を用いた水の吸収スペクトル測定の高感度化・高分解能化
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋口幸治、Lisak Daniel、Agata Cygan、阿部恒
2. 発表標題 波長計制御型CRDSを用いた高感度・高分解能スペクトル測定
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋口 幸治、Lisak Daniel、阿部 恒
2. 発表標題 Measuring system of trace moisture: Wavelength-meter controlled cavity ring-down spectroscopy
3. 学会等名 GAS ANALYSIS 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橋口 幸治
2. 発表標題 国際会議 GAS Analysis 2017の報告
3. 学会等名 湿度、水分計測・センサ研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橋口 幸治、Lisak Daniel、阿部 恒
2. 発表標題 ガス中微量水分の高感度吸収スペクトル測定
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橋口 幸治、Lisak Daniel、阿部 恒
2. 発表標題 波長計制御型CRDSによるガス中微量水分の超高感度測定
3. 学会等名 第18回分子分光研究会
4. 発表年 2018年



〔図書〕 計1件

1. 著者名 橋口幸治	4. 発行年 2019年
2. 出版社 日本分光学会	5. 総ページ数 3
3. 書名 分光研究 分光便利帳 波長計を用いた周波数測定における系統誤差	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----